

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/38682 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C09C 1/36,
3/10

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03445

(22) Date de dépôt international :
7 novembre 2001 (07.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/14474 10 novembre 2000 (10.11.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GEFFROY,
Cédric** [FR/FR]; 4A, rue Marmontel, F-75015 PARIS
(FR). **CHARVET, Céline** [FR/FR]; 12 bis, avenue de
Clichy, F-75018 PARIS (FR). **AUBAY, Eric** [FR/FR]; 1
ter, rue de Metz, F-94170 LE PERREUX-SUR-MARNE
(FR).

(74) Mandataire : **FABRE, Madeleine-France**; RHODIA
SERVICES, Direction de la Propriété Indust., 40, rue de la
Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: TITANIUM DIOXIDE AQUEOUS DISPERSION, SUBSTRATE OBTAINED FROM SAID DISPERSION AND SELF-
CLEANING METHOD FOR SAID SUBSTRATE

(54) Titre : DISPERSION AQUEUSE DE DIOXYDE DE TITANE, SUBSTRAT OBTENU A PARTIR DE CETTE DISPERSION
ET PROCEDE D'AUTONETTOYAGE DUDIT SUBSTRAT

(57) Abstract: The invention concerns an aqueous dispersion comprising photocatalytic titanium dioxide particles, an anionic water
soluble dispersant of mole weight not more than 5000, and an ampholytic water soluble film-forming polymer whereof the anionic
load is not less than the cationic load, the pH of the dispersion being not less than 3.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une dispersion aqueuse comprenant des particules de dioxyde de titane photcata-
lytique, un agent dispersant hydrosoluble anionique de masse moléculaire inférieure ou égale à 5000, et un polymère filmogène
hydrosoluble ampholyte dont la charge anionique est supérieure ou égale à la charge cationique, le pH de la dispersion étant supé-
rieur ou égal à 3.

WO 02/38682 A1

DISPERSION AQUEUSE DE DIOXYDE DE TITANE, SUBSTRAT OBTENU A PARTIR DE CETTE DISPERSION ET PROCEDE D'AUTONETTOYAGE DUDIT SUBSTRAT

La présente invention a pour objet une dispersion aqueuse de dioxyde de titane, le
5 substrat recouvert d'une couche obtenue à partir de cette dispersion ainsi qu'un procédé d'auto-nettoyage de ce substrat.

Le dioxyde de titane est connu depuis longtemps pour son activité photocatalytique. Sous l'effet d'un rayonnement ultra-violet, le dioxyde de titane en présence d'oxygène entraîne la formation d'espèces actives capables de dégrader des
10 espèces organiques. Il est par exemple connu dans la demande de brevet français n° 95 00821 du 25 janvier 1996 d'utiliser des nanoparticules de dioxyde de titane comme agent bactéricide et photo oxydant dans les compositions détergentes pour le lavage du linge ou des surfaces.

Il existe aussi de nombreuses publications décrivant l'utilisation de substrats
15 recouverts d'une couche de TiO_2 pour éviter l'encrassement de ces substrats.

Le but de la présente invention est de proposer une dispersion aqueuse à base de dioxyde de titane facile d'utilisation sur un grand nombre de supports et qui retarde l'encrassement de tels supports afin de réduire la fréquence de nettoyage.

Un autre but est de proposer des dispersions qui permettent d'obtenir des couches,
20 invisibles à l'œil nu, qui présentent une bonne résistance mécanique et une efficacité photocatalytique améliorée.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront à la lecture de la description sont atteints par la présente invention qui concerne une dispersion aqueuse comprenant des particules de dioxyde de titane photocatalytique, un agent dispersant hydrosoluble anionique de
25 masse moléculaire inférieure ou égale à 5000, et un polymère filmogène hydrosoluble ampholyte dont la charge anionique est supérieure ou égale à la charge cationique, le pH de la dispersion étant supérieur ou égal à 3.

L'invention concerne aussi les substrats recouverts d'une couche obtenue à partir de cette dispersion ainsi qu'un procédé d'auto-nettoyage de ces substrats.

30 Ces dispersions peuvent être utilisées dans des domaines variés pour l'auto-nettoyage de surfaces dures qui sont susceptibles d'être encrassées par des polluants organiques. De telles surfaces de vitrages sont par exemple les façades de salles de bains, les sols, les façades etc ...

La dispersion de la présente invention comprend généralement des particules de
35 dioxyde de titane majoritairement sous forme anatase. Le dioxyde de titane utile est de préférence sous forme de nanoparticules de taille élémentaire inférieure à 100 nm, avantageusement entre 20 et 60 nm. Le dioxyde de titane peut présenter une surface spécifique supérieure ou égale à 50 m²/g, de préférence de l'ordre de 100 à 300 m²/g.

La surface spécifique donnée est une surface BET. On entend par surface BET, la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the american Society", 60, 309 (1938).

5 La taille des particules élémentaires de dioxyde de titane selon l'invention est mesurée par microscopie électronique par transmission (MET). La taille des particules indiquée précédemment est la taille moyenne des particules élémentaires de dioxyde de titane présentes dans la dispersion.

10 Au sein de ladite dispersion, les particules élémentaires peuvent être présentes aussi bien sous forme d'agrégats que de particules élémentaires.

Pour une bonne réalisation de l'invention, la dispersion comprend une quantité de dioxyde de titane de l'ordre de 0,001 à 10 % par rapport au poids de la dispersion, de préférence de l'ordre de 0,005 à 2%.

15 La dispersion de la présente invention contient un agent dispersant hydrosoluble anionique de faible masse moléculaire. Dans le cadre de l'invention, on appelle masse moléculaire, la masse moléculaire en poids Mw (équivalent polyoxyéthylène), déterminée par chromatographie d'exclusion de taille sur colonne Shodex à l'aide d'un éluant LiNO_3 0,5 M.

20 Selon l'invention, un agent dispersant hydrosoluble est un agent qui permet de maintenir les nanoparticules de dioxyde de titane non agrégées dans l'eau lorsque le pH varie entre 3 et 12, et qui, lorsqu'il est dissous dans l'eau, donne une solution parfaitement limpide dont la turbidité est proche de zéro.

L'agent dispersant hydrosoluble anionique de l'invention est par exemple choisi parmi les composés capables de complexer les métaux en solution, en particulier, les
25 composés capables de complexer le titane en solution. De tels composés sont par exemple les composés ou polymères obtenus à partir de dérivés du phosphate, du phosphonate, de phosphite, des dérivés carboxyliques ou hydroxycarboxyliques, seul ou en mélange. A titre d'exemple, on peut citer les polymères d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, les polymères vinylphosphoniques, l'acide citrique, le citrate, les sels de
30 tripolyphosphate. Selon un mode de réalisation particulier, cet agent dispersant hydrosoluble anionique est un polymère d'acide (meth)acrylique (homopolymère ou copolymère) de préférence un copolymère contenant majoritairement des motifs acryliques ou un homopolymère d'acide acrylique, l'acide citrique ou un sel de tripolyphosphate.

35 Pour une bonne réalisation de l'invention, la dispersion comprend une quantité d'agent dispersant hydrosoluble de l'ordre de 0,001 à 2 % par rapport au poids de la dispersion.

La dispersion aqueuse de l'invention comprend aussi un polymère filmogène hydrosoluble ampholyte avec un rapport du nombre total de charges anioniques au nombre total de charges cationiques supérieur ou égal à 1. Ce rapport est de préférence supérieur ou égal à 3.

5 Dans le cadre de l'invention, le polymère ampholyte est un polymère qui comprend des charges anioniques ou potentiellement anioniques en fonction du pH et des charges cationiques ou potentiellement cationiques en fonction du pH, les charges potentiellement anioniques ou potentiellement cationiques étant prises en compte pour le calcul du rapport du nombre total de charges anioniques au nombre total de charges
10 cationiques. Par exemple, un polymère comprenant des fonctions carboxyliques est un polymère comprenant des charges potentiellement anioniques en fonction du pH.

Selon l'invention, ledit polymère ampholyte est considéré comme hydrosoluble lorsqu'au moins 70% de son poids est soluble dans l'eau à un pH de 3 à 12.

Le polymère filmogène ampholyte présente généralement une masse moléculaire
15 inférieure à 500 000 g/mol, déterminée par chromatographie de perméation de gel aqueux (GPC) .

Pour une bonne réalisation de l'invention, la dispersion comprend une quantité de polymère filmogène hydrosoluble ampholyte de l'ordre de 0,001 à 2% par rapport au poids de la dispersion, de préférence de l'ordre de 0,001 à 0,1%.

20 Le polymère filmogène hydrosoluble ampholyte peut être obtenu à partir de monomères à insaturation éthylénique anioniques et cationiques. Il peut aussi être obtenu à partir d'un mélange de monomères contenant de plus des monomères neutres.

Selon un mode de réalisation particulier, les monomères à insaturation éthylénique anioniques peuvent être choisis parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique,
25 fumarique, maléique, itaconique, N-méthacroyl alanine, N-acryloyl-hydroxy-glycine ... ou leurs sels hydrosolubles ; les monomères éthyléniquement insaturés hydrosolubles sulfonés ou phosphonés, tels que l'acrylate de sulfopropyle ou ses sels hydrosolubles, les styrène sulfonates hydrosolubles, l'acide vinylsulfonique et ses sels hydrosolubles ou l'acide vinylphosphonique et ses sels hydrosolubles.

30 Les monomères à insaturation éthylénique cationiques peuvent être choisis parmi

* les monomères aminoacryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de triméthylaminopropylméthacrylate, le chlorure ou le bromure de triméthylaminoéthylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylaminobutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de
35 triméthylaminopropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate de

méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium ;

* le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium ;

* les monomères N,N-dialkyldiallylamines comme le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium (DADMAC) ;

* les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)triméthylammonium (DIQUAT) ...

Les monomères neutres à insaturation éthyléniques peuvent être choisis parmi l'acrylamide, la N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, le diméthylaminoéthylméthacrylate (DMAEMA), le diméthylaminopropylméthacrylamide, l'alcool vinylique, les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, les acrylates ou méthacrylates de polyoxyalkylène glycols ...

On peut citer tout particulièrement, comme polymère ampholyte, les copolymères ou terpolymères

* MAPTAC/acide acrylique ou méthacrylique ; DIQUAT/acide acrylique ou méthacrylique ; DADMAC/acide acrylique ou méthacrylique ;

* MES/acide acrylique ou méthacrylique/DMAEMA ;

* MAPTAC/acide acrylique/acrylamide ; MAPTAC/anhydride maléique/acrylamide ; MAPTAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide ;

* DADMAC/acide acrylique/acrylamide ; DADMAC/anhydride maléique/acrylamide ; DADMAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide ;

* DIQUAT/acide acrylique/acrylamide ; DIQUAT/anhydride maléique/acrylamide ; DIQUAT/acide vinyl sulfonique/acrylamide ;

avec un rapport du nombre total de charges anioniques au nombre total de charges cationiques supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 3.

Selon un mode de réalisation particulier, le polymère filmogène hydrosoluble ampholyte est un polymère organique oxydable choisi parmi les polymères définis précédemment qui sont capables de former, avant exposition au rayonnement UV, une couche invisible à l'œil nu, hydrophile dont l'angle de mouillage est inférieur à 20°, de préférence inférieur à 10°.

Le pH de la dispersion est généralement compris entre 3 et 12 et plus particulièrement entre 5 et 11.

Si nécessaire des régulateurs de pH peuvent être présents ; on peut mentionner des acides minéraux ou organiques comme les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, phosphoriques, citrique, glutarique, adipique, succinique, des bases comme l'ammoniaque, les hydroxydes de métaux alcalins, le carbonate de sodium, la triéthanolamine. On choisira cet agent en fonction du pH souhaité de la dispersion. Pour

un pH supérieur ou égal à 5, on préfère ajuster le pH au moyen de base forte telle que l'hydroxyde de sodium.

La dispersion aqueuse de la présente invention peut contenir un alcool hydrosoluble. Parmi ces alcools, on peut citer en particulier les monoalcools aliphatiques
5 de point d'ébullition inférieur à 100°C tels que l'éthanol, l'isopropanol, les diols tels que l'éthylène glycol, etc ...

La dispersion peut en outre contenir d'autres additifs solubles ou dispersables, additifs pouvant favoriser sa stabilité, sa mouillabilité, augmenter son caractère filmogène, son caractère biocide ou apporter d'autres propriétés supplémentaires.

10 Comme exemples d'additifs, on peut citer :

- des agents tensioactifs non-ioniques favorisant la mouillabilité, du type alkylphénols en C₆-C₁₂ polyoxyéthylénés, alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés,
- 15 - des agents tensioactifs anioniques ou amphotères comme dispersants, agents du type savons de métaux alcalins (sels alcalins d'acides gras en C₈-C₂₄), sulfonates alcalins (alkylbenzène sulfonates en C₈-C₁₃, alkylsulfonates en C₁₂-C₁₆), alcools gras en C₆-C₁₆ oxyéthylénés et sulfatés, alkylphénols en C₈-C₁₃ oxyéthylénés et sulfatés, les sulfosuccinates alcalins (alkylsulfosuccinates en C₁₂-C₁₆)..., bétaines ...
- 20 - des biocides ou bactériostatiques susceptibles d'améliorer le caractère biocide des dispersions notamment en cas de luminosité insuffisante, comme les agents tensioactifs cationiques (halogénures d'alkyldiméthylammonium ...), les biocides halogénures d'ammonium quaternaire ou de phosphonium, les biocides amphotères dérivés des glycines, les biocides phénoliques, les biocides dérivés de la chlorhexidine, les
- 25 hypochlorites, les biocides ou polymères filmogènes polyammonium quaternaire ...
- des agents antisalissure filmogènes comme les polyesters téréphtaliques éventuellement sulfonés...
- d'autres homopolymères ou copolymères filmogènes,
- des polyesters téréphtaliques présentant en outre des propriétés anti-salissure
- 30 - des parfums, des colorants ...

Ces différents additifs peuvent être présents à raison de 0 à 15% en poids de ladite dispersion.

Selon un mode de réalisation particulier, la dispersion aqueuse de la présente invention comprend :

- 35 - de l'ordre de 0,001 à 10% en poids, de préférence de l'ordre de 0,005 à 2% en poids de dioxyde de titane se présentant sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm et de surface spécifique supérieure à 50 m²/g,

- de l'ordre de 0,001 à 2 % en poids d'au moins un agent dispersant hydrosoluble anionique, et

- de l'ordre de 0,001 à 2% de son poids, de préférence de l'ordre de 0,001 à 0,1% en poids d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble ampholyte.

5 Une dispersion tout particulièrement intéressante comprend :

- de l'ordre de 0,001 à 1% de dioxyde de titane se présentant sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm et de surface spécifique supérieure à 50 m²/g, de préférence supérieure à 100 m²/g,

- de l'ordre de 0,005 à 1% en poids d'acide citrique, et

10 - de l'ordre de 0,001 à 0,05% de polymère ampholyte acide acrylique (AA)/MAPTAC.

Ladite dispersion peut être obtenue par mélange de ses différents composants à température ambiante. Selon un mode de réalisation particulier, le dioxyde de titane est ajouté à l'agent dispersant à pH inférieur à 3, puis le pH est ajusté à la valeur souhaitée par addition d'une base forte. On ajoute alors au mélange le polymère filmogène.

15 Cette dispersion permet d'obtenir des substrats auto-nettoyants par application de la dispersion décrite précédemment sur ce substrat pour former une couche photoactive, suivi du séchage de la couche ainsi obtenue.

L'application de la dispersion sur le substrat pour former la couche photoactive peut être effectuée par n'importe quelle méthode de couchage connue par exemple par trempage, pulvérisation fine, enduction par application à l'aide d'une éponge, d'une serpillière ou à l'aide d'un matériau cellulosique préimprégné. La dispersion peut être appliquée sur une ou plusieurs faces du substrat.

20 La couche est ensuite séchée à température ambiante ou par chauffage à une température inférieure à la température de dégradation des composés organiques présents dans la couche.

25 La couche présente généralement une teneur en TiO₂ supérieure à 0,05 g/m², de préférence comprise entre 0,01 et 20 mg/m².

Selon un mode de réalisation préféré, la couche présente un angle de contact inférieur à 10°.

30 On a pu observer que les couches obtenues à partir de la dispersion de la présente invention présentent une bonne rémanence après lavage à l'eau. On obtient ainsi des couches présentant une bonne résistante mécanique.

35 Les substrats qui peuvent être utilisés sont très variés. Par exemple on peut utiliser les surfaces de vitrages, les carrelages, les faïences, etc ... Un substrat particulièrement utile est la surface de vitrages.

Un dernier objet de l'invention consiste en un procédé d'auto-nettoyage d'un substrat qui comprend l'exposition au rayonnement UV d'un substrat recouvert d'une couche photoactive obtenue à partir de la dispersion décrite précédemment.

Un tel procédé permet une élimination des polluants organiques uniquement par exposition au rayonnement UV. On dispose ainsi d'un substrat auto-nettoyant lorsqu'il est exposé. Lorsque l'activité photocatalytique du substrat diminue, il suffit de pulvériser à nouveau la dispersion de la présente invention pour retrouver une couche active. Ce procédé est particulièrement adapté pour un substrat en verre. En effet, à partir de la dispersion de la présente invention, on obtient avantageusement une couche invisible à l'œil nu qui, sur un vitrage, est parfaitement invisible. Lorsqu'on expose un tel vitrage comportant des traces de doigt à une exposition UV, les traces de doigt sont réduites voire éliminées sous la seule exposition au rayonnement.

10

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et ne limitent en rien la portée de la présente invention.

15 **Exemple 1 : Préparation d'un sol de TiO₂**

1. Hydrolyse

On ajoute successivement à 394,7 g d'une solution d'oxychlorure de titane à 1,9 mol/kg :

- 42,02 g d'acide chlorhydrique à 36 %, 20
- 4,73 g d'acide citrique,
- 547,1 g d'eau épurée,
- 11,36 g (0,2 % en poids par rapport au TiO₂) de germes d'anatase présentant une taille comprise entre 5 et 6 nm.

Le mélange est porté à ébullition et y est maintenu pendant 3 h.

25 La suspension obtenue est diluée 10 fois puis lavée par dialyse à l'eau jusqu'à élimination complète des chlorures et obtention d'un pH égal à 3. On obtient ainsi une dispersion de TiO₂ à 5 g/l.

On obtient une dispersion aqueuse comprenant des particules de diamètre 25 nm mesuré par MET. L'analyse par diffraction X indique que les particules sont à base de dioxyde de titane uniquement sous forme anatase à 80 % en poids. Les particules 30 obtenues sont poreuses.

Exemple 2 : Préparation du substrat recouvert de la couche photocatalytique

On applique 40 µg/cm² de chacune des dispersions D-0 à D-10 décrites ci après 35 sur du verre à l'aide d'une micropipette.

Après séchage à température ambiante,

- on note pour chaque substrat traité l'aspect du film par un test visuel (trouble, taches, invisible) ;

- on mesure pour chaque substrat traité l'angle de contact et l'activité photocatalytique ;
- on évalue par microscope à force atomique la rémanence du film de TiO_2 après lavage à l'eau (on laisse tremper le substrat traité dans l'eau pendant 1h) et séchage.

5 L'angle de contact est mesuré au moyen d'un appareil de mesure commercialisé par IT concept sous le nom SDT 200. Une goutte d'eau de $0,5 \mu\text{L}$ est automatiquement déposée à la surface de la couche de TiO_2 et le profil de la goutte est enregistré puis analysé par traitement de l'image. Par le traitement d'image, on obtient l'angle formé par la goutte. Plus l'angle est élevé, plus la surface est hydrophobe.

10 L'activité photocatalytique est mesurée par un test d'oxydation de l'acide palmitique décrit dans WO 97/10185.

Ce test consiste à déposer sur le substrat à évaluer une couche d'acide palmitique et à l'irradier par des U.V.A. de manière à la dégrader par photocatalyse.

15 On pulvérise sur les substrats à tester une solution chloroformique d'acide palmitique à 8 g/l . La quantité d'acide palmitique déposée par 30 cm^2 de substrat est de $1,5 \text{ mg}$. Puis, les substrats sont introduits dans un réacteur étanche entourés de six lampes UV présentant un maximum d'émission entre 300 et 400 nm . Les substrats à tester ainsi irradiés reçoivent une puissance de 10 W/m^2 . L'irradiation dure au maximum 40 h .

20 Les substrats sont ensuite retirés du réacteur. Pour doser l'acide palmitique restant sur les substrats, ces derniers sont lavés avec une solution d'acide chloroformique ; la solution obtenue est alors dosée par chromatographie en phase liquide afin de doser l'acide palmitique restant et déterminer le rendement d'oxydation de l'acide palmitique.

25 D-0 : Dispersion aqueuse de TiO_2 contenant 5 g/l de TiO_2 , et de $\text{pH} = 1,5$ obtenue par dilution dans l'eau du sol de l'exemple 1.

D-1 : Dispersion D-0 contenant de plus du tripolyphosphate de sodium (9 mg/m^2 de TiO_2). Le pH de la dispersion est ajusté par ajout de soude à $5,5$.

30 D-2 : Dispersion D-1 dans laquelle on a ajouté un polymère filmogène hydrosoluble non ionique (polyoxyéthylène de masse moléculaire 10000 g/mol) ($0,5 \text{ mg/m}^2$ de TiO_2). Le pH de la dispersion est ajusté à $5,5$.

D-3 : Dispersion D-1 dans laquelle on a ajouté un polymère anionique [poly (acide acrylique) $\text{Mw } 2000$] ($0,5 \text{ mg/m}^2$ de TiO_2). Le pH de la dispersion est ajusté à $5,5$.

D-4 : Dispersion D-1 dans laquelle on a ajouté un polymère cationique (Jeffamine 2000) (5 mg/m^2 de TiO_2). Le pH de la dispersion est ajusté à $5,5$.

35 D-5: dispersion D-1 dans laquelle on a ajouté un polymère ampholyte AA/MAPTAC 1/1 ($0,1 \text{ mg/m}^2$ de TiO_2). Le pH de la dispersion est ajusté à $7,5$.

D-6 : dispersion D-1 dans laquelle on a ajouté un polymère ampholyte AA/MAPTAC 7/3 ($0,1 \text{ mg/m}^2$ de TiO_2). Le pH de la dispersion est ajusté à $7,5$.

D-7 : Dispersion D-1 dans laquelle on a ajouté un polymère ampholyte AA/MAPTAC 1/3 (0,1mg/m² de TiO₂). La suspension flocule aussitôt ce qui ne permet pas la formation d'une couche.

5 D-8 : Dispersion D-0 dans laquelle on a ajouté de l'acide citrique (agent dispersant) (2mg/m² de TiO₂) et un polymère ampholyte AA/MAPTAC 7/3 (0,1mg/m² de TiO₂). Le pH de la dispersion est ajusté à 7,5.

D-9 : A la dispersion D-0, on ajoute de l'acide citrique (2 mg/m² de TiO₂)

10 D-10 : A la dispersion D-0, on ajoute de l'acide polyacrylique (agent dispersant) (0,5mg/m² de TiO₂) ayant une masse moléculaire supérieure à 10000. La suspension s'aggrave dans le temps (observation faite en mesurant la taille des particules en suspension par diffusion quasiélastique de la lumière).

Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Dispersion	Apparence du film	Angle de contact °	Rendement d'oxydation	% TiO ₂ éliminé
D-0 (référence)	trouble	30	82 %	58 %
D-1 comparatif	trouble	26	87,8 %	28 %
D-2 comparatif	trouble	9	97,5 %	47 %
D-3 comparatif	trouble	6	86,6 %	20 %
D-4 comparatif	taches	17	39 %	Non mesurable
D-5 invention	invisible	5	93,9	22 %
D-6 invention	invisible	5	86,6 %	60%
D-8 invention	invisible	5	72 %	45%
D-9 comparatif	invisible	5	82,9 %	94 %

15

Cet exemple montre que les dispersions selon l'invention permettent d'obtenir des couches invisibles présentant :

- un effet photocatalytique voisin de celui obtenu à partir d'une dispersion de TiO₂ de pH 1,5 (D-0)

20

- une rémanence élevée

- une hydrophilie accrue retardant l'encrassement de la surface par des polluants organiques,

et ce tout en conservant un rendement d'oxydation élevé.

Par ailleurs, les dispersions de l'invention sont stables.

25

REVENDECATIONS

- 1) Dispersion aqueuse comprenant des particules de dioxyde de titane photocatalytique, un agent dispersant hydrosoluble anionique de masse moléculaire inférieure ou égale à 5000, et un polymère filmogène hydrosoluble ampholyte dont la charge anionique est supérieure ou égale à la charge cationique, le pH de la dispersion étant supérieur ou égal à 3.
- 2) Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce que les particules de dioxyde de titane sont majoritairement sous forme d'anatase.
- 3) Dispersion selon la revendication 1 ou 2), caractérisée en ce que le dioxyde titane se présente sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100nm, de préférence de l'ordre de 20 à 60 nm.
- 4) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3), caractérisée en ce que les particules de dioxyde titane présentent une surface spécifique supérieure ou égale à 50 m²/g, de préférence de l'ordre de 100 à 300 m²/g.
- 5) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4), caractérisée en ce que la quantité de dioxyde de titane est de l'ordre de 0,001 à 10 % par rapport au poids de la dispersion, de préférence de l'ordre de 0,005 à 2%.
- 6) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 5), caractérisée en ce que l'agent dispersant hydrosoluble anionique est choisi parmi les homopolymères d'acide acrylique ou méthacrylique, les copolymères d'acide (meth)acryliques, l'acide citrique, les sels de tripolyphosphate.
- 7) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6), caractérisée en ce que la quantité d'agent dispersant est de l'ordre de 0,001 à 2 % par rapport au poids de la dispersion.
- 8) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7), caractérisée en ce que le polymère ampholyte est obtenu à partir de monomères anioniques éthyléniquement insaturés choisis parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, fumarique, maléique, itaconique, N-méthacroyl alanine, N-acryloyl-hydroxy-glycine, les monomères éthyléniquement insaturés hydrosolubles sulfonés ou phosphonés, tels que l'acrylate de sulfopropyle ou ses sels hydrosolubles, les styrène

sulfonates hydrosolubles, l'acide vinylsulfonique et ses sels hydrosolubles ou l'acide vinylphosphonique et ses sels hydrosolubles, et de monomères cationiques éthyléniquement insaturés choisis parmi les monomères aminoacryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de triméthylaminopropylméthacrylate, le chlorure ou le bromure de triméthylaminoéthylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylaminobutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylaminopropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium, le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, les monomères N,N-dialkyldiallylaminés comme le chlorure de N,N-diméthylallylammonium (DADMAC), les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, le N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)triméthylammonium (DIQUAT), et éventuellement de monomères éthyléniquement insaturés hydrosolubles neutres tels que l'acrylamide, la N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, le diméthylaminoéthylméthacrylate (DMAEMA), le diméthylaminopropylméthacrylamide, l'alcool vinylique, les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, les acrylates ou méthacrylates de polyoxyalkylène glycols.

9) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 8), caractérisée en ce que le polymère ampholyte est choisi parmi les copolymères

- * MAPTAC/acide acrylique ou méthacrylique ; DIQUAT/acide acrylique ou méthacrylique
- * DADMAC/acide acrylique ou méthacrylique
- * MES/acide acrylique ou méthacrylique/DMAEMA
- * MAPTAC/acide acrylique/acrylamide ; MAPTAC/anhydride maléique/acrylamide ; MAPTAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide
- * DADMAC/acide acrylique/acrylamide ; DADMAC/anhydride maléique/acrylamide ;
- * DIQUAT/acide acrylique/acrylamide ; DIQUAT/anhydride maléique/acrylamide ; DIQUAT/acide vinyl sulfonique/acrylamide

ledit copolymère présentant un rapport du nombre total de charges anioniques au nombre total de charges cationiques supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 3.

10) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 9), caractérisée en ce que la quantité de polymère filmogène est de l'ordre de 0,001 à 2% par rapport au poids de la dispersion, de préférence de l'ordre de 0.001% à 0.1%.

5 11) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 10), caractérisée en ce que le pH de ladite dispersion va de 3 à 12, de préférence de 5 à 11.

12) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 11), caractérisée en ce qu'elle comprend :

10 - de l'ordre de 0,001 à 10% en poids, de préférence de l'ordre de 0,005 à 2% en poids de dioxyde de titane se présentant sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm et de surface spécifique supérieure à 50 m²/g,

 - de l'ordre de 0,001 à 2 % en poids d'au moins un agent dispersant hydrosoluble anionique, et

15 - de l'ordre de 0,001 à 2% de son poids, de préférence de l'ordre de 0,001 à 0,1% en poids d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble ampholyte.

13) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 12), caractérisée en ce qu'elle comprend

20 - de l'ordre de 0,001 à 1% de dioxyde de titane se présentant sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm et de surface spécifique supérieure à 50 m²/g, de préférence supérieure à 100 m²/g,

 - de l'ordre de 0,005 à 1% en poids d'acide citrique, et

 - de l'ordre de 0,001 à 0,05% de polymère ampholyte acide acrylique (AA)/MAPTAC.

25

14) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 13), caractérisée en ce qu'elle contient en outre un alcool hydrosoluble de point d'ébullition inférieur à 100°C.

30 15) Substrat autonettoyant composé d'une surface recouverte d'une couche obtenue par application sur ladite surface de la dispersion définie selon l'une quelconque des revendications 1) à 14) et séchage.

16) Substrat autonettoyant selon la revendication 15), caractérisé en ce que
35 ladite couche a une teneur en dioxyde de titane est comprise entre 0,01 et 20 mg/m².

17) Substrat autonettoyant selon la revendication 15) ou 16), caractérisé en ce que ladite couche a un angle de contact d'au plus 10°.

18) Substrat autonettoyant selon l'une quelconque des revendications 15) à 17), caractérisé en ce que ladite surface est une surface de vitrage, de céramique ou de faïence.

5

19) Procédé d'auto-nettoyage de surfaces qui comprend l'exposition d'un substrat autonettoyant tel que défini précédemment à l'une quelconque des revendications 15) à 18) au rayonnement ultraviolet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/03445

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09C1/36 C09C3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C09C C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 534 585 A (ROULSTONE BRIAN J ET AL) 9 July 1996 (1996-07-09) example 2; table 3 ---	1, 14, 19
P, A	EP 1 052 225 A (NIHON PARKERIZING) 15 November 2000 (2000-11-15) example 3; table 1 ---	1-19
A	& WO 99 37582 A (NIHON PARKERIZING) 29 July 1999 (1999-07-29) ---	
A	WO 99 57075 A (MILLENNIUM INORGANIC CHEM) 11 November 1999 (1999-11-11) example 1 --- -/--	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 April 2002

Date of mailing of the international search report

12/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lehnert, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/03445

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 10185 A (CHARTIER PASCAL ;CHOPIN THIERRY (FR); LEHAUT CORINNE (FR); TALPAER) 20 March 1997 (1997-03-20) cited in the application examples 1,8 -----	1-19
A	FR 2 729 673 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 July 1996 (1996-07-26) page 10, line 25 - line 34; example 5 -----	1-19
A	WO 00 49099 A (CHANE CHING JEAN YVES ;AUPAIX NICOLE (FR); RHONE POULENC CHIMIE (F) 24 August 2000 (2000-08-24) example 5 -----	1-19

Demande Internationale No
PCT/FR 01/03445

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C09C C01G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 534 585 A (ROULSTONE BRIAN J ET AL) 9 juillet 1996 (1996-07-09) exemple 2; tableau 3 ----	1,14,19
P,A	EP 1 052 225 A (NIHON PARKERIZING) 15 novembre 2000 (2000-11-15) exemple 3; tableau 1	1-19
A	& WO 99 37582 A (NIHON PARKERIZING) 29 juillet 1999 (1999-07-29) ----	
A	WO 99 57075 A (MILLENNIUM INORGANIC CHEM) 11 novembre 1999 (1999-11-11) exemple 1 ----	1-19
	-/-	

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

***X** document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/04/2002

Fonctionnaire autorisé

Lehnert, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 01/03445

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 10185 A (CHARTIER PASCAL ; CHOPIN THIERRY (FR); LEHAUT CORINNE (FR); TALPAER) 20 mars 1997 (1997-03-20) cité dans la demande exemples 1,8	1-19
A	FR 2 729 673 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 juillet 1996 (1996-07-26) page 10, ligne 25 - ligne 34; exemple 5	1-19
A	WO 00 49099 A (CHANE CHING JEAN YVES ; AUPAIX NICOLE (FR); RHONE POULENC CHIMIE (F) 24 août 2000 (2000-08-24) exemple 5	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 01/03445

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5534585	A	09-07-1996	US 5412019 A	02-05-1995
			AU 648450 B2	21-04-1994
			AU 2994492 A	24-06-1993
			CA 2085779 A1	24-06-1993
			CN 1074460 A	21-07-1993
			DE 69200253 D1	25-08-1994
			DE 69200253 T2	27-10-1994
			EP 0549163 A1	30-06-1993
			ES 2056690 T3	01-10-1994
			JP 5255609 A	05-10-1993
			ZA 9209734 A	26-04-1994
EP 1052225	A	15-11-2000	JP 3080162 B2	21-08-2000
			JP 11278843 A	12-10-1999
			EP 1052225 A1	15-11-2000
			WO 9937582 A1	29-07-1999
			JP 2000119019 A	25-04-2000
WO 9957075	A	11-11-1999	US 6197104 B1	06-03-2001
			AU 3780799 A	23-11-1999
			BR 9910252 A	02-01-2001
			CA 2329824 A1	11-11-1999
			CN 1305440 T	25-07-2001
			EP 1112236 A1	04-07-2001
			NO 20005538 A	22-11-2000
			WO 9957075 A1	11-11-1999
			US 2001007231 A1	12-07-2001
WO 9710185	A	20-03-1997	FR 2738836 A1	21-03-1997
			FR 2738812 A1	21-03-1997
			AT 198733 T	15-02-2001
			AU 6992796 A	01-04-1997
			BR 9610289 A	21-12-1999
			CZ 9800756 A3	12-08-1998
			DE 69611618 D1	22-02-2001
			DE 69611618 T2	23-08-2001
			DK 850203 T3	29-01-2001
			EP 0850203 A1	01-07-1998
			ES 2155941 T3	01-06-2001
			WO 9710185 A1	20-03-1997
			JP 11512336 T	26-10-1999
			PL 325526 A1	03-08-1998
			PT 850203 T	31-07-2001
			TR 9800474 T1	21-05-1998
			US 6037289 A	14-03-2000
FR 2729673	A	26-07-1996	FR 2729673 A1	26-07-1996
			AU 4543796 A	14-08-1996
			WO 9623051 A1	01-08-1996
WO 0049099	A	24-08-2000	FR 2789602 A1	18-08-2000
			AU 2676000 A	04-09-2000
			EP 1157072 A1	28-11-2001
			WO 0049099 A1	24-08-2000
			NO 20014000 A	17-10-2001